

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-399153

出 願 人

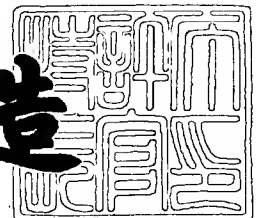
Applicant(s):

東ソー株式会社

2001年12月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110491

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0362

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/42

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所4丁目6番6-404号

 【氏名】 原 靖

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 田代 圓

 【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト剥離剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物からなることを特徴とするレジスト剥離剤。

【請求項 2】 第四級アンモニウム塩が、第四級アンモニウムヒドロキシドであることを特徴とする請求項 1 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 3】 第四級アンモニウム塩が、テトラアルキルアンモニウム塩又はトリアルキル-ヒドロキシアルキルアンモニウム塩であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のレジスト剥離剤。

【請求項 4】 第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物に、アミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することを特徴とする請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 5】 水溶性有機溶媒が、スルホキシド類、スルホン類、N，N-ジメチルホルムアミド、アミド類、ラクタム類、イミダゾリジノン類、グリコール類、及びグリコールエーテル類からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【請求項 6】 チタン酸化物を剥離することを特徴とする請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のレジスト剥離剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体集積回路、プリント配線基板の製造工程におけるフォトレジスト層及びチタン酸化物を剥離するための剥離剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

半導体集積回路は、基体上にフォトレジストを塗布し、露光、現像の後、エッチングを行い、回路を形成した後、フォトレジストを基体上から剥離するか、回路形成の後、アッシングを行い、レジストを除去した後、残ったレジスト残渣を

剥離する方法で製造される。フォトレジストを基体上から剥離するため、あるいはレジスト残渣を基体上から剥離するため、従来、様々なレジスト剥離剤が提案されてきた。特開昭 6 2 - 4 9 3 5 5 号公報にはアルカノールアミン類を用いたレジスト剥離液組成物が開示されている。ところが、アルカノールアミンを用いた剥離液組成物では、ドライエッチング、アッシング、イオン注入などの処理をされ無機物的性質に変質したレジスト残渣の剥離には不十分となっている。また、最新のサブミクロン処理技術では、TiN, TiSi などを含む金属材料が使用されるが、これらの金属材料を使用した場合、処理中にチタン酸化物などの安定な副産物が生じる。チタン酸化物は従来使用されてきたアルカノールアミンでは剥離することができなかった。

【0003】

そこで、最近になってより剥離性の優れたレジスト用剥離液組成物としてヒドロキシルアミンを含むものが提案された。例えば特開平 4 - 2 8 9 8 6 6 号公報には、ヒドロキシルアミンとアルカノールアミンを含むレジスト用剥離液組成物が、特開平 6 - 2 6 6 1 1 9 号公報にはヒドロキシルアミン、アルカノールアミン、カテコールを含むレジスト用剥離液組成物が提案されている。このヒドロキシルアミンを含むレジスト用剥離組成物は、優れたチタン酸化物剥離性を示すものの、不安定な化合物のため、分解、爆発などの危険性がある。

【0004】

さらに、過酸化水素と酸を組み合わせたレジスト剥離剤も提案されているが（特開昭 6 4 - 1 5 7 4 0 号公報）、塩基性で溶解するアルカリ現像型のフォトレジストの剥離には最適とは言えなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述したように、従来提案されてきたレジスト剥離剤は、剥離性、特にチタン酸化物の剥離性が不十分であったり、分解、爆発の危険性がある。そのため、本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、レジスト剥離剤について鋭意検討した結果、第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物からなるレジスト剥離剤がレジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性に優れたレジスト剥離剤として用いることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】

すなわち、本発明は第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物からなることを特徴とするレジスト剥離剤である。

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0009】

本発明のレジスト剥離剤の必須成分は、第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物である。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物とは、第四級アンモニウム塩に対し、過酸化水素が結晶水のように配位したものを言う。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物は安定な化合物であり、結晶の形で、空气中、室温で単離することも可能である。また、後述するアミン類等と混合しても反応せず安定であり、取扱が容易である。

【0010】

本発明のレジスト剥離剤に使用できる第四級アンモニウム塩は、過酸化水素と過酸化水素化物を形成するものならいずれも使用することができるが、第四級アンモニウムヒドロキシドが特に好ましい。ヒドロキシド以外の塩（例えば、炭酸塩、重炭酸塩、カルボン酸塩、フェノール塩などの弱酸の塩）も問題なく使用することができるが、レジスト剥離性、チタン酸化物剥離性にはヒドロキシドが最も優れている。第四級アンモニウムヒドロキシドを例示すると、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルー２-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド（コリン）などの

トリアルキル-ヒドロキシルアルキルアンモニウムヒドロキシドが挙げられる。

【0011】

本発明における第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物の製造方法は、一般的な過酸化水素化物を製造する方法を利用できるため、特に限定されないが、あえて例示すると、第四級アンモニウム塩の水溶液に過酸化水素水を当量以上添加した後、過剰の過酸化水素を加熱して分解する方法、同様に第四級アンモニウム塩の水溶液に過酸化水素水を当量以上添加した後、過剰の過酸化水素水を酵素、金属塩などを加えて分解する方法、第四級アンモニウム塩に当量以下の過酸化水素水を少しずつ加える方法など種々の方法がある。また、水以外の溶媒を使用して製造しても一向に差し支えない。第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物を形成する第四級アンモニウム塩と過酸化水素の比は化合物によって異なるため、一概に示すことはできないが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの場合は、モル比で1：1である。用いられる過酸化水素水の濃度は、発熱、分解、取扱性等を考慮すると好ましくは0.1%～80%である。

【0012】

本発明のレジスト剥離剤は、第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物以外にアミン類、水溶性有機溶媒、及び水からなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0013】

アミン類としては、レジスト剥離剤として一般に使用されているアミン類を添加しても良い。具体的には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、N-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン

などのアルカノールアミン類、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、トリエチレンジアミンなどのエチレンアミン類、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N''', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルピペラジン、N, N, N'-トリメチルアミノエチルピペラジンなどのN-アルキルエチレンアミン類、エチレンアミン以外のプロパンジアミン、ブタンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン類、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 2, 4, 5-テトラメチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、モルホリン、シクロヘキシルアミン、2-エチル-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリンなどのモノアミン類、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類が挙げられる。また、腐食、危険性を鑑みれば好ましいことではないが、ヒドロキシルアミン類も添加することができる。これらアミン類は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0014】

本発明のレジスト剥離剤には水溶性有機溶媒も添加することができる。この水溶性有機溶媒もレジスト剥離剤として一般に使用しているものを使用することができる。水溶性有機溶媒を例示すると、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホンなどのスルホン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミドなどのアミド類、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドンなどのラクタム類、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどのイミダゾリジノン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコールなどのグリコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモ

ノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテルなどのグリコールエーテル類が挙げられる。これら水溶性有機溶媒は単独で使用しても良いし、二種類以上を混合して使用しても良い。

【0015】

本発明のレジスト剥離剤には、一般に使用されている防食剤も添加することができる。防食剤としては、通常使用されるものであり特に限定するものではなく、例えば弗化物、有機カルボン酸、芳香族ヒドロキシド化合物、アゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種を添加することができる。

【0016】

過酸化物、第四級アンモニウム塩、水、アミン類、及び水溶性有機溶媒の比率は、それぞれ使用する化合物が異なると変化するため、限定することは困難であるが、好ましくは、第四級アンモニウム塩の過酸化物が1～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～50重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。さらに好ましくは、第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物が5～50重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～40重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。特に好ましくは、第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物が5～40重量%、水が1～90重量%、アミン類が1～30重量%、水溶性有機溶媒が1～50重量%である。この範囲をはずれても使用できないことはないが、レジストの剥離性、安定性が低下する。

【0017】

本発明のレジスト剥離剤は、レジストを剥離する際に各成分を添加して使用しても良いし、あらかじめ各成分を混合しておいてから使用しても良い。

【0018】

本発明のレジスト剥離剤は、ポジ型、ネガ型を含めて、アルカリ水溶液で現像できるレジストに利用できる。

【0019】

本発明のレジスト剥離剤は、無機質基体上に塗布されたフォトレジスト膜、または無機基体上に塗布されたフォトレジスト膜をドライエッチング後に残存するフォトレジスト層、あるいはドライエッチング後にアッシングを行い残存するフォトレジスト残渣物などを剥離するのに用いられる。また、チタン酸化物などの副生成物を剥離するのに用いられる。チタン酸化物には4価、3価、2価の酸化物があり、4価のチタン酸化物（二酸化チタン）が最も難溶性で剥離しにくい。が、本発明のレジスト剥離剤は、最も難溶性なチタン酸化物（二酸化チタン）を含め、いずれのチタン酸化物も剥離することができる。その際には、加熱、超音波などで剥離を促進しても良い。

【0020】

本発明のレジスト剥離剤の使用方法は浸漬法が一般的であるが、その他の方法を使用しても一向に差し支えない。

【0021】

【実施例】

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0022】

製造例

590 gの15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（0.97 mol）を80℃に加熱し、これに35%過酸化水素水150 g（1.54 mol）を滴下した。過剰の過酸化水素の分解による発泡がなくなるまで加熱し、その後、減圧下、水を留去し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物を得た。

テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物のIR（KBr錠剤）

$$1489, 1404, 949 \text{ cm}^{-1}$$

このテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物を水に溶かし、アミン、水溶性有機溶媒を加え、レジスト剥離液とし、以下の実施例で使用した。

【0023】

なお、その他の第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物についても同様の方法で製造した。

【0024】

また、比較例2で使用する過酸化水素は35%過酸化水素水を水で希釈し、6%過酸化水素水として使用した。

【0025】

実施例1～実施例7、比較例1～比較例4

シリコンウェハ上に、市販のポジ型フォトリジストを2 μ mの厚みで塗布し、プリベークした。次いで、マスクパターンを介して露光し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像した。エッチングを行った後、プラズマアッシング処理を行った。このシリコンウェハを表1に示す剥離液に80℃、30分浸漬し、その後水洗いし、乾燥した。表面を走査型電子顕微鏡で観察し、レジスト変質膜の剥離性、及びチタン酸化物の剥離性を調べた。

<レジスト剥離性及びチタン酸化物剥離性>

変質膜の剥離性及びチタン酸化物の剥離性は以下の様に評価した。

【0026】

○：剥離性良好

△：一部残存物有り

×：大部分残存していた

なお、表1の記載を簡潔にするため、以下の略記号を使用した。

【0027】

TMAH：テトラメチルアンモニウムヒドロキシド

TMAH-H：テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物

TEAH-H：テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物

TPAH-H：テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物

TMHEAH-H：トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシドの過酸化水素化物

TETA : トリエチレンテトラミン

DMSO : ジメチルスルホキシド

MEA : モノエタノールアミン

HA : ヒドロキシルアミン

【0028】

【表1】

	組成 (括弧内は重量%)				レジスト 剥離性	チタン酸化 物剥離性
実施例1	TMAH-H (22)	水(78)	—	—	○	○
実施例2	TMAH-H (19)	水(70)	TETA (11)	—	○	○
実施例3	TMAH-H (19)	水(70)	—	DMSO (11)	○	○
実施例4	TEAH-H (45)	水(55)	—	—	○	○
実施例5	TEAH-H (26)	水(60)	TETA (4)	DMSO (10)	○	○
実施例6	TPAH-H (10)	水(90)	—	—	△	○
実施例7	TMHEAH-H (25)	水(75)	—	—	○	○
比較例1	TMAH (16)	水(84)	—	—	△	×
比較例2	過酸化水素 (6)	水(94)	—	—	×	△
比較例3	MEA (16)	水(70)	TETA (4)	DMSO (10)	△	×
比較例4	HA (16)	水(70)	TETA (4)	DMSO (10)	○	○

【発明の効果】

本発明のレジスト剥離剤は、不安定で危険性の高いヒドロキシルアミンを含まず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤として使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、爆発の危険性の高いヒドロキシルアミンを含有せず、優れたレジスト剥離性、チタン酸化物剥離性を示すレジスト剥離剤を提供することにある。

【解決手段】 第四級アンモニウム塩の過酸化水素化物からなるレジスト剥離剤を製造し、用いる。

【選択図】 選択図なし

特2000-399153

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-399153
受付番号	50,001695919
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成12年12月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年12月27日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003300]

1. 変更年月日	1990年12月 2日
[変更理由]	住所変更
住 所	山口県新南陽市開成町4560番地
氏 名	東ソー株式会社